

## 明 細 書

## 全芳香族液晶ポリエステル樹脂成形体

## 5 技術分野

本発明は、全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物の成形体に関する。さらに詳しくは、マイクロ波、ミリ波などの高周波帯域で用いられる通信機器用デバイスのプラスチック部品として有用な液晶ポリエステル樹脂組成物成形体に関する。

10

## 背景技術

近年、高度情報化社会の進展とともに、パソコンや携帯電話などの情報通信機器の伝送情報量および伝達速度は爆発的に増大している。特に、無線による通信システムでは、より高速高密度通信への要求により、その使用周波数帯はますます高周波領域に移行している。

15

信号伝播速度を高速化するためには、信号伝搬遅延時間を短縮することが重要な課題であり、そのためには情報通信機器に使用する材料の低誘電率化が必須となる。また、高周波領域においては、高周波は熱に変換して損失する性質があるため、電気信号を効率よく伝達するためには誘電損失（誘電率  $\epsilon \times$  誘電正接  $\tan \delta$ ）の小さい材料が必要であり、ここでも材料の低誘電率化は要求されている。

20

すなわち、情報通信機器に使用されるプラスチック部品には、ハンダ耐熱性、成形加工性、寸法安定性に加え、電気的特性として比誘電率および誘電正接が低いことが重要な要求特性として挙げられている。特に、これらの要望が強いのは、携帯用無線通信機器の基板材料やその送受信素子の固定あるいは保持部材においてである。

25

比誘電率が特に低いプラスチック材料としてはフッ素樹脂やポリオレフィン系樹脂などが知られ、例えばテフロン（登録商標）の比誘電率は2程度、ポリプロピレンは2.4程度である。しかしながら、これらの樹脂においては、耐熱性、成形性や機械的特性に問題があり、誘電特性とこれら種々の特性を兼ね備えたプラスチック材料の開発が要望されている。一方、近年の電子機器の小型化、軽量化要求はさらに強化され、プリント配線基板表面において部品の実装密度を向上させるリフロー法に対応できる耐熱性も望まれている。

液晶ポリエステルは、他のプラスチック材料に比べて成形性が良好で、寸法安定性に優れ、さらに、ハンダリフローに耐える高い耐熱性を有しており、電気・電子部品に使用される材料としては、理想的な特性を有している。しかしながら、従来の液晶ポリエステルは、誘電率が3.0を超えるものがほとんどであり、3.0以下であっても、上記の電気・電子産業分野の要求を満たすような成形性、耐熱性、低誘電率および低誘電正接のバランスに優れた液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル組成物は知られていなかった。

液晶ポリエステルの成形体は、通常は無機充填材を配合した組成物から得られるが、通常の充填剤を配合すると誘電正接は改良されるが比誘電率は高くなる。成形体の比誘電率を低下させるために、誘電率の低い空気を含む球状の中空充填材を配合しようとするのが考えられる。しかし、0.5mm以下の厚さの部分を含むような電子部品用の成形体を射出成形法で製造すると、配合した中空充填材が破壊されると配合効果が損なわれ、比誘電率の改善効果が減ずる。

本発明は、液晶ポリエステルの耐ハンダリフロー等の耐熱性を保持しつつ、従来の液晶ポリエステル樹脂組成物ではなし得なかった誘電特性を有し、マイクロ波、ミリ波などの高周波帯域で用いられる情報通信機

器に使用される成形体を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明の第1は、融点320℃以上の全芳香族液晶ポリエステル90  
5 ～45重量%、アスペクト比が2以下の無機球状中空体10～40重量%、アスペクト比が4以上の無機充填材0～15重量%（全体で100重量%）を配合した組成物を射出成形して得られる、比誘電率が3.0以下、誘電正接が0.04以下の全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物成形体に関するものである。

10 本発明の第2は、本発明の1の成形体において、前記全芳香族液晶ポリエステルが、p-ヒドロキシ安息香酸（I）、テレフタル酸（II）、4,4'-ジヒドロキシジフェニル（III）（これらの誘導体を含む。）を80～100モル%（但し、（I）と（II）の合計を60モル%以上とする。）、および、（I）（II）（III）のいずれかと脱縮合反応可能な他の芳香族化  
15 合物0～20モル%を重縮合してなるものである。

本発明の第3は、前記成形体において、前記全芳香族液晶ポリエステルの融点+20℃における見かけ粘度が5000ポアズ以下であることを特徴とするものである。

本発明の第4は、前記成形体において前記アスペクト比が2以下の無  
20 機球状中空体が、平均粒径5～200μm、体積中空率50%以上であることを特徴とするものである。

本発明の第5は、前記成形体において、前記アスペクト比4以上の無機充填材が平均径20μm以下のガラス繊維、および／または、平均粒径100μm以下のタルクであり、かつ、その重量%が1～15の範囲  
25 にあること、を特徴とするものである。

本発明の第6は、前記成形体が厚さ0.5mm以下の部分を含み、か

つ、当該部分の比誘電率が 3 以下であることを特徴とするものである。

本発明の第 7 は、前記成形体を送受信部品の固定あるいは保持部材として有する携帯用無線通信機器に関するものである。

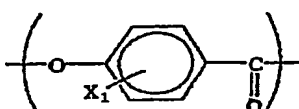
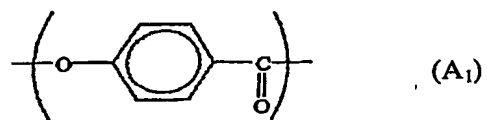
## 5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる全芳香族液晶ポリエステルは、一般にサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、異方性溶融体を形成するものである。本発明の液晶ポリエステルは、融点が 320℃ 以上のものである。融点とは、示差走査熱量計  
10 において吸熱ピークが検出されることをいい、具体的な測定方法は、20℃/分で室温から昇温してポリマーを融解させて得られた吸熱ピークを  $T_{m1}$  とし、10℃/分で 150℃ まで冷却して、さらに 20℃/分で昇温した時に得られる吸熱ピークを  $T_{m2}$  とし、この  $T_{m2}$  を融点とする。融点が 320℃ 以上とは少なくとも 320℃ 以上の領域に吸熱ピークが  
15 検出されることをいい、320℃ 未満に個別のピークが検出されてもよい。融点が 320℃ 未満の場合は、耐熱性が低くハンダ付け工程に耐えられないので好ましくない。

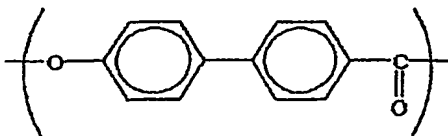
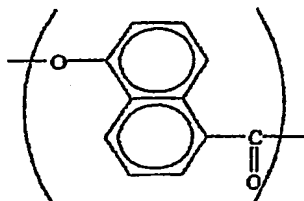
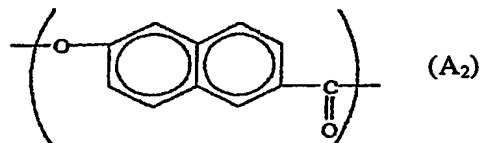
本発明で用いる液晶ポリエステルの構造単位としては、例えば、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組  
20 み合わせからなるもの、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸からなるもの、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたもの、等が挙げられ、具体的構造単位としては、例えば下記のもの  
25

芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する構造単位：

【化1】

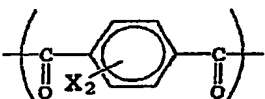
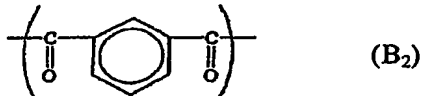
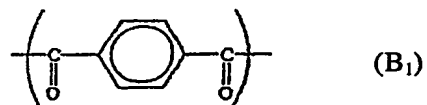


(X<sub>1</sub>：ハロゲン原子またはアルキル基)

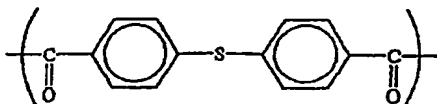
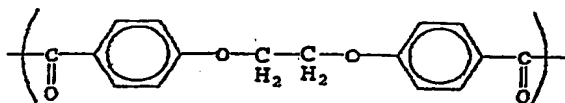
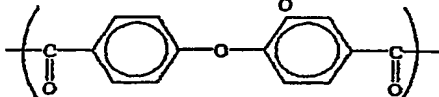
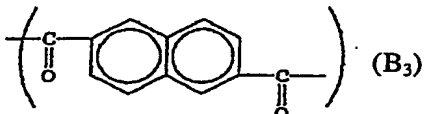
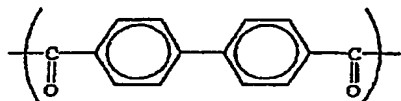


芳香族ジカルボン酸に由来する構造単位：

【化2】

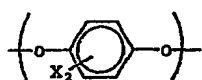
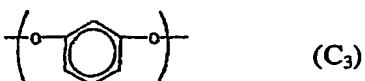
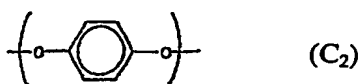
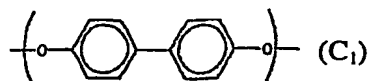


(X<sub>2</sub>：ハロゲン原子、アルキル基、またはアリール基)

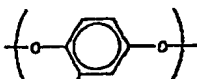


芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：

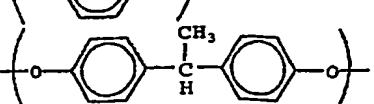
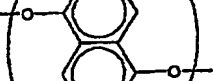
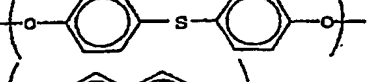
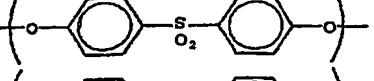
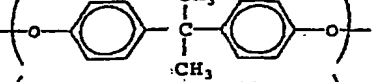
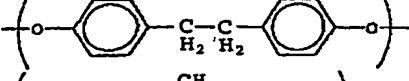
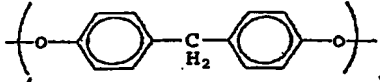
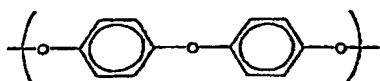
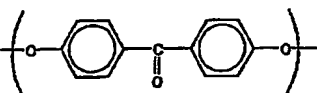
【化3】



(X<sub>2</sub>: ハロゲン原子、アルキル基、またはアリール基)



(X<sub>3</sub>: H、ハロゲン原子、またはアルキル基)



耐熱性、機械物性、加工性のバランスの観点から、好ましい液晶ポリ  
エステル樹脂は、上記構造単位 ( $A_1$ ) を 30 モル% 以上有するもの、さ  
らに好ましくは ( $A_1$ ) と ( $B_1$ ) をあわせて 60 モル% 以上有するもの  
である。これらの条件を満たすことにより、分子構造の剛直性が確保さ  
5 れ、2 軸混練機等の混練時、および、射出成形時に過度の応力が加わる  
ことがなくなり、中空体の破壊を低減することができる。また、結晶部  
の融解潜熱が低下して熔融に必要とされる熱量が低下して容易に熔融状  
態に移行するため、加熱下の熔融混練工程で無機球状中空体を破壊する  
ことが少ない。さらに、液晶ポリエステル of 融点 + 20 °C における見か  
10 け粘度が 5000 ポアズ以下であるものを持ちいることにより、この効  
果をより確実なものとすることができる。

また、上記構造単位の組み合わせとしては、

- ・ ( $A_1$ )、( $B_1$ )、( $C_1$ )
- ・ ( $A_1$ )、( $B_1$ )、( $B_2$ )、( $C_1$ )
- 15 ・ ( $A_1$ )、( $B_1$ )、( $B_2$ )、( $C_2$ )
- ・ ( $A_1$ )、( $B_1$ )、( $B_3$ )、( $C_1$ )
- ・ ( $A_1$ )、( $B_1$ )、( $B_3$ )、( $C_2$ )
- ・ ( $A_1$ )、( $B_1$ )、( $B_2$ )、( $C_1$ )、( $C_2$ )
- ・ ( $A_1$ )、( $A_2$ )、( $B_1$ )、( $C_1$ )

20 が好ましく、特に好ましいモノマー組成比としては、p-ヒドロキシ安  
息香酸、テレフタル酸、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル（これらの  
誘導体を含む）を 80 ~ 100 モル% とこれら以外の芳香族ジオール、  
芳香族ヒドロキシジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸からなる群か  
ら選ばれる芳香族化合物 0 ~ 20 モル%（両者を合わせて 100 モル%  
25 とする）とを重縮合してなる芳香族ポリエステルである。p-ヒドロキシ  
安息香酸、テレフタル酸、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルが 80



モル％以下になると耐熱性が低下し好ましくない。

本発明で用いる液晶ポリエステルの調製方法としては、公知の方法を採用することができる。熔融重合のみによる製造、あるいは熔融重合と固相重合の２段重合による製造方法を用いることができる。具体的な例示としては、芳香族ジヒドロキシ化合物、芳香族ジヒドロキシカルボン酸および芳香族ジカルボン酸から選択されたモノマーを反応器に仕込み、無水酢酸を投入してモノマーの水酸基をアセチル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、および4,4'-ビフェノールを窒素雰囲気下の反応器に投入し、無水酢酸を加えて無水酢酸還流下にアセトキシ化を行い、その後昇温して150～350℃の温度範囲で酢酸を留出しながら脱酢酸熔融重縮合を行うことによりポリエステルを製造する方法が挙げられる。重合時間は、1時間から数十時間の範囲で選択することができる。本発明のサーモトロピック液晶ポリエステルの製造においては、製造前にモノマーの乾燥を行ってもよく、行わなくてもよい。

熔融重合により得られた重合体についてさらに固相重合を行う場合は、熔融重合により得られたポリマーを固化後に粉碎してパウダー状もしくはフレーク状にした後、公知の固相重合方法により、例えば、窒素などの不活性雰囲気下において200～350℃の温度範囲で1～30時間熱処理する。固相重合は、攪拌しながら行ってもよく、また攪拌することなく静置した状態で行ってもよい。

重合反応において触媒は使用してもしなくてもよい。使用する触媒としては、ポリエステルの重縮合用触媒として従来公知の触媒を使用することができ、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチアネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモンなどの金属塩触媒、N-メチルイミダゾールなどの有機化合物触媒等が挙げられる。

また、熔融重合における重合器は特に限定されるものではないが、一般の高粘度反応に用いられる攪拌設備、例えば、錨型、多段型、螺旋帶、螺旋軸等の各種形状の攪拌機またはそれらを変形したものを有する攪拌槽型重合器、具体的にはワーナー式ミキサー、パンバリーミキサー、ボニーミキサー、ミュラーミキサー、ロールミル、連続操作可能のコニーダー、パグミル、ギアーコンパウンダーなどから選ぶことが望ましい。

無機球状中空体の具体例としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、ガラス、シラス、フライアッシュ、ホウ酸塩、リン酸塩、セラミックス等の無機質材料からなるものが挙げられる。これら無機球状中空体が成形体中に分散すると、見かけ上、成形体は微細な気泡を含有するものとなり、比誘電率が低くなる。これら中空体は組成物の製造工程、および／または、成形工程での応力の履歴を受けることによって破損が不可避であるので、強度が高いほど好ましいが、強度を追求するあまり比重の大きい材料からなる中空体を採用すると成形体が重くなって商品価値が低下することがある。電子部品への応用を検討する場合、これらのバランスの観点からは好ましいものをあげれば、ガラスバルーンもしくはシラスバルーン、セラミックバルーンと称する微小中空体であり、最も好ましいのはガラスバルーンである。

なお、無機球状中空体のアスペクト比は2以下である。アスペクト比が2を超えると中空体が破損しやすく好ましくない。本発明に用いる微小中空球体の平均粒径は、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ のものが好ましく、特に好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。また、微小中空体の体積中空率は、比誘電率の低下および誘電損失の改善のためには50%以上のものが好ましく、また、微小中空体の破損率制御のために80%以下のものが好ましい。体積中空率とは、 $100 \times (1 - \text{微小中空体の真比重} / \text{微小中空体の材料比重})$ で求めることができる。上記粒径および体積中空率の範

囲を外れると組成物中に存在する中空部が低下し、比誘電率の低下効果が低くなり好ましくない。また、比誘電率の低下効果が低いと、誘電正接が適正な値であっても、結果として誘電損失の改善が発現できないため好ましくない。具体的な例示としては、住友スリーエム(株)製のガラスバブルス(商品名:スコッチライトS-60)、東海工業(株)製のガラス微小中空体(商品名:セルスターPZ-6000)などが挙げられる。これらは必要に応じてサーモトロピック液晶ポリエステルとの密着性を向上させるために、シランカップリング剤などによる予備処理を施すこともできる。

- 10 無機球状中空体が10重量%未満では成形体の比誘電率および誘電正接の改良効果が充分でなく、40重量%を超えると成形体の機械的物性および成形時の樹脂組成物の流動性の低下が起こり好ましくない。

本発明の成形体にさらに高い剛性が要求される場合には、必要に応じアスペクト比4以上の無機充填材を15重量%(前記全芳香族液晶ポリ  
15 エステルおよび前記無機球状中空体と合わせて100重量%)まで添加することができる。15重量%を超えると流動性の低下が起こり、混練時、射出成形時に内部応力が増加して無機球状中空体を破壊することがあるのでため好ましくない。

本発明に用いるアスペクト比4以上の無機充填材としては、例えばガ  
20 ラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカアルミナ繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素もしくは黒鉛繊維、さらにアルミニウム、チタン、銅などの金属の繊維状物質、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ウオラストナイトがあげられる。

これらの中でも、平均径20 $\mu$ m以下のガラス繊維、平均粒径100  
25  $\mu$ m以下のタルクを5~15重量%添加すると、バランスの優れた全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物成形体を得られる。

本発明では、その効果を妨げない範囲で他の充填材、例えば、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、タルク、クレー、ケイ藻土、などのケイ酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナ、硫酸カルシウム、その他各種金属粉末、各種金属箔、フッ素系ポリマー、芳香族ポリエステル、芳香族ポリイミド、ポリアミドなどからなる耐熱性高強度の繊維のような有機充填材などが挙げられる。

更に、本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤および熱安定剤（たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニグロシンなど）および顔料（たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特性を付与することができる。

本発明の全芳香族液晶ポリエステル樹脂成形品用の組成物を製造する方法に特に制限はない。好ましくは、1対の2条スクリュをする混練機で、ポッパーから投入した液晶ポリエステルの溶融後、中途フィード口から無機球状中空体を投入する方法が好ましい。これらは、2軸混練機と呼ばれるもので、これらの中でも、切り替えし機構を有することで無機球状中空体の均一分散を可能とする異方向回転式であるもの、無機球状中空体の食い込みが容易となるバレルスクリュウ間の空隙が大きい40mmφ以上のシリンダー径を有するもの、および、バレルスクリュウ間の大きいかみ合い率1.45以上のものが好ましい。

このようにして得られる液晶性樹脂組成物から射出成形により得られた成形体は、優れた耐熱性、成形性、機械的特性および誘電特性を有し、高周波帯域で使用される情報通信機器に使用するプラスチック材料として有用である。具体的例示としては、高周波リレー、高周波コネクタ、  
5 高周波伝送回路、高周波用配線基板、携帯電話用アンテナ、センサー、および、高周波素子が挙げられる。高周波素子としては、インダクタンス素子、キャパシタ素子、トランジスタ、増幅素子、スイッチ、フィルタ、コンデンサー、ダイオード、サーミスタ、サイリスタ、コイル、トランス、共振器、抵抗器、インピーダンス素子等が例示される。

10

#### <実施例>

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例および比較例における性能の測定方法および評価方法を以下に  
15 示す。

##### (1) 比誘電率および誘電正接

日精樹脂工業（株）製UH-1000射出成形機により成形した60mm×60mm×1mmの平板を、横河ヒューレットパッカー（株）製のインピーダンスアナライザー（4192A）を用いて、ASTM D  
20 150に準拠して23℃、1MHzにて測定した。

【0036】

##### (2) 融点

示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）社製）によりリファレンスとして $\alpha$ -アルミナを用いて融点測定を行った。測定温度条件は20℃  
25 /分で室温から昇温してポリマーを融解させて得られた吸熱ピークを $T_{m1}$ とし、10℃/分で150℃まで冷却して、さらに20℃/分で昇

温したときに得られる吸熱ピークを $T_m2$ とし、この $T_m2$ を融点とした。

### (3) 流動性評価

幅8mm×長さ25mm×厚さ0.2mmの短冊状成形体の金型を用い、日精樹脂工業(株)製UH-1000射出成形機を用いて、射出圧=800kg/cmで長手方向に射出成形し、成形体を成形した。その際、完全に充填できたものを○、ショートショットが発生したものを×として評価した。

### (4) 成形品の表面性状

日精樹脂工業(株)製UH-1000射出成形機を用いて成形した60mm×60mm×1mmの平板表面を目視観察して、平滑な表面性状を持つものを○、表面性状が平滑でないものを×とした。

### (5) ハンダ耐熱性

1mm厚のASTM1822のダンベルを、新潟鉄工(株)製MIN7射出成形機により成形し、そのダンベルを所定温度のハンダ浴に浸し、変形、そりが発生しない最高温度をハンダ耐熱温度とした。

### (6) 破損していない無機球状中空体の重量%

下記式(a)により求めた。

$$\rho = 100 / \{ \alpha / \rho_1 + \beta / \rho_2 + \gamma (1 - X) / \rho_3 + \gamma X / \rho_4 \}$$

20 - (a)

$\alpha$  : 全芳香族液晶ポリエステル樹脂の重量%

$\beta$  : アスペクト比4以上の無機充填材の重量%

$\gamma$  : アスペクト比2以下の無機球状中空体の重量%

$\rho$  : 全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物の比重

25  $\rho_1$  : 全芳香族液晶ポリエステル樹脂の比重

$\rho_2$  : アスペクト比4以上の無機充填材の比重

$\rho 3$  : アスペクト比 2 以下の無機球状中空体の真比重

$\rho 4$  : 無機球状中空体の材料比重

ここで、

X : 無機球状中空体の破損率

5  $\gamma (1 - X)$  : 破損していない無機球状中空体の重量%

$\gamma X$  : 破損した無機球状中空体の重量%。

全芳香族液晶ポリエステルの製造例を以下に示す。

液晶ポリエステル A の製造 :

- 10 SUS 316 を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する 6 L 重合槽  
(日東高圧社製) に p-ヒドロキシ安息香酸 1330.1 g (9.63  
モル)、p, p'-ビフェノール 597.7 g (3.21 モル)、テレフ  
タル酸 453.5 g (2.73 モル)、イソフタル酸 79.7 g (0.4  
8 モル) を仕込み、重合槽の減圧-窒素注入を 2 回行なって窒素置換を  
15 行なった後、無水酢酸 1736.9 g (17.0 モル) を添加し、攪拌  
翼の回転数 100 rpm で 150℃ まで 1 時間で昇温して還留状態で 2  
時間アセチル化反応を行なった。アセチル化終了後、酢酸留出状態にし  
て 0.5℃/分で昇温して、330℃ において重合物をリアクター下部  
の抜き出し口から取り出した。取り出した重合体を粉碎機により 20 メ  
20 ッシュ以下に粉碎し、円筒型回転式リアクターを有する加熱装置 (旭硝  
工 (株) 製) により固相重合を行なった。円筒型回転式リアクターに粉碎  
した重合体を投入し、窒素を 1 リットル/分流通させ、回転数 20 rpm  
で 280℃ まで 2 時間かけて昇温して 280℃ で 3 時間保持した後、  
300℃ まで 30 分で昇温して 3 時間保持し、310℃ まで 30 分で昇  
25 温して 3 時間保持した後、室温まで 1 時間で冷却して重合体を得た。得  
られたポリマーの融点は 378℃ であり、400℃ における偏光顕微鏡

観察で、熔融状態において光学的異方性が観察された。

液晶ポリエステルBの製造：

SUS 316を材質とし、ダブルヘリカル攪拌翼を有する6L 重合槽  
5 (日東高圧社製)にp-アセトキシ安息香酸810g(4.50モル)、  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸690g(3.00モル)を仕込み、  
重合槽の減圧-窒素注入を2回行なって窒素置換を行なった後、攪拌翼  
の回転数100rpmで300℃まで2時間で昇温して、300℃で3  
0分間、320℃で30分間、そして、8.0torrに減圧して32  
10 0℃で2時間重合させた後、反応混合物を系外に取り出して粉碎機によ  
り20メッシュ以下に粉碎した。この粉体を円筒型回転式リアクターを  
有する加熱装置(旭硝工(株)製)により固相重合を行なった。円筒型回  
転式リアクターに粉碎した重合体を投入し、窒素を1リットル/分流通  
させ、回転数20rpmで240℃で5時間処理して液晶ポリエステル  
15 を得た。得られた重合体の融点は281℃であった。また、320℃に  
おける偏光顕微鏡観察で、熔融状態において光学的異方性が観察された。

以下の実施例および比較例で使用した充填剤を示す。

- (1) 無機球状中空体 A：住友3M(株)製、S-60(アスペクト比  
20 1、平均粒径30 $\mu$ m、真比重0.60、材料比重2.50)  
(2) 無機球状中空体 B：東海工業(株)製、PZ-6000(アスペ  
クト比1、平均粒径40 $\mu$ m、真比重0.75、材料比重2.50)  
(3) ガラス繊維(チョップドガラスファイバー)：旭ファイバーグラス  
(株)製、PX-1(アスペクト比350、平均繊維径10 $\mu$ m、平均  
25 繊維長さ3.5mm、比重2.54)  
(4) タルク：日本タルク(株)製、MSKY(アスペクト比7、平均



粒径 24  $\mu$ m、比重 2.77)

#### <実施例 1>

シリンダー径 46 mm の 2 軸押出機 (神戸製鋼 (株) 製 KTX-46) を用い、シリンダーの最高温度 400℃にて液晶ポリエステル A 80 重量%を最上流部から供給し、下流部から無機球状中空体 A 20 重量%を供給して熔融混練してペレットを得た。その際の押出量は 100 kg/時間で行った。シリンダー温度 390℃において各種試験片を成形し試験を行った。

#### <実施例 2>

10 液晶ポリエステル A 70 重量%と無機球状中空体 A 30 重量%を実施例 1 と同様に熔融混練してペレットを得て、試験片を成形し試験を行った。

#### <実施例 3>

15 実施例 1 と同じ装置を用い、液晶ポリエステル A 80 重量%とガラス繊維 5 重量%を上流部から供給し、下流部から無機球状中空体 A 15 重量%を供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

#### <実施例 4>

20 実施例 1 と同じ装置を用い、液晶ポリエステル A 60 重量%とガラス繊維 8 重量%を上流部から供給し、下流部から無機球状中空体 A 32 重量%を供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

#### <実施例 5>

25 実施例 1 と同じ装置を用い、液晶ポリエステル A 60 重量%とタルク 8 重量%を上流部から供給し、下流部から無機球状中空体 A 32 重量%を供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成

形し試験を行った。

#### <実施例 6>

液晶ポリエステル A 60 重量%と無機球状中空体 B 40 重量%を実施例 1 と同様に熔融混練してペレットを得て、試験片を成形し試験を行った。

#### <比較例 1>

液晶ポリエステル A 40 重量%と無機球状中空体 A 60 重量%を実施例 1 と同様に熔融混練してペレットを得て、試験片を成形し試験を行った。

#### <比較例 2>

液晶ポリエステル A 100 重量%を最上流部から供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

#### <比較例 3>

液晶ポリエステル A 70 重量%と無機球状中空体 B 30 重量%をリボンブレンダーで混合し、その混合物を最上流部から供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

#### <比較例 4>

実施例 1 と同じ押出機を用い、シリンダーの最高温度 320℃にて液晶ポリエステル B 70 重量%を最上流部から供給し、下流部から無機球状中空体 A 30 重量%を供給して熔融混練してペレットを得た。その際の押出量は 100 kg/時間で行った。シリンダー温度 300℃において各種試験片を成形し試験を行った。

#### <比較例 5>

液晶ポリエステル A 70 重量%とガラス繊維 30 重量%をリボンブレンダーで混合し、その混合物を最上流部から供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

# <比較例 6>

液晶ポリエステル A 70 重量%とタルク 30 重量%をリボンブレンダーで混合し、その混合物を最上流部から供給して熔融混練してペレットを得て、実施例 1 と同様に試験片を成形し試験を行った。

- 5 表 1 に実施例および比較例の組成比を、表 2 に実施例および比較例の評価結果を示した。

【表 1】

	液晶ポリエステル (重量%)		微小中空球体 C (重量%)		微小中空体以外の充填 材 D (重量%)	
	A	B	A	B	ガラス繊維	タルク
実施例 1	80		20			
実施例 2	70		30			
実施例 3	80		15		5	
実施例 4	60		32		8	
実施例 5	60		32			8
実施例 6	60			40		
比較例 1	40		60			
比較例 2	100					
比較例 3	70			30		
比較例 4		70	30			
比較例 5	70				30	
比較例 6	70					30

【表 2】

	樹脂組成物の比重	破損した微小中空体 E 重量%	(D+E) / C	比誘電率	誘電正接	ハンダ耐熱性 (°C)	成形品の表面性状	流動性評価
実施例 1	1. 1 1	0. 8	0. 0 4	2. 7 3	0. 0 2 6	3 3 0	○	○
実施例 2	1. 0 1	1. 5	0. 0 5	2. 6 4	0. 0 2 3	3 2 5	○	○
実施例 3	1. 2 0	1. 1	0. 4 3	2. 9 1	0. 0 3 0	3 3 0	○	○
実施例 4	1. 0 4	3. 2	0. 3 8	2. 8 5	0. 0 2 6	3 3 0	○	○
実施例 5	1. 0 4	2. 9	0. 3 7	2. 8 6	0. 0 2 7	3 2 0	○	○
実施例 6	1. 0 7	3. 6	0. 1 0	2. 8 4	0. 0 2 3	3 2 0	○	○
比較例 1	1. 0 6	2 7. 0	0. 8 2	3. 1 1	0. 0 2 2	3 3 0	×	×
比較例 2	1. 3 8	—	—	3. 0 2	0. 0 3 5	3 0 0	×	○
比較例 3	1. 2 4	1 0. 5	0. 5 4	3. 1 2	0. 0 3 1	3 3 0	○	○
比較例 4	1. 0 2	2. 4	0. 0 9	2. 6 8	0. 0 2 5	3 0 0 °C 以下	○	○
比較例 5	1. 6 0	—	—	3. 6 1	0. 0 3 3	3 4 0	○	○
比較例 6	1. 6 2	—	—	3. 6 5	0. 0 3 4	3 3 0	○	○

表 2 より、本発明の全芳香族液晶ポリエステル樹脂成形体（実施例）は、比誘電率が 3. 0 以下、誘電正接が 0. 0 4 以下になっており、さらに、流動性評価試験によって 0. 5 mm 以下の厚み部分を有する射出成形体の成形が可能であった。また、ハンダ耐熱性および成形品の表面性状も優れていた。それに対し、比較例 1、2、3 のように本発明と異なる液晶ポリエステルを用いた樹脂組成物では、比誘電率が 3. 0 を上回っており、比較例 1 においては射出成形における薄肉流動性、比較例 2 においては成形品の表面性状に問題が生じた。また、比較例 4 のように、液晶ポリエステルの融点が本発明の規定範囲から外れた場合、ハンダ耐熱性が劣る結果となった。また、比較例 5、6 のように無機球状中空体を充填しない場合は、比誘電率は 3. 0 を上回る結果となった。

### 産業上の利用可能性

融点が320℃以上の全芳香族液晶ポリエステル90～45重量%とアスペクト比が2以下の無機球状中空体10～40重量%およびアスペクト比が4以上の無機充填材0～15重量%（合計して100重量%とする）が配合した樹脂組成物から成形された比誘電率が3.0以下、誘電正接が0.04以下の成形体は情報通信機器に適した誘電特性を有しており、かつハンダ耐熱性、成型加工性および寸法安定性に優れているので、携帯電話等の情報通信機器の基板材料、送受信素子の固定あるいは保持部材として優れている。

## 請 求 の 範 囲

1. 融点 320℃以上の全芳香族液晶ポリエステル90～45重量%、アスペクト比が2以下の無機球状中空体10～40重量%、アスペクト比が4以上の無機充填材0～15重量%（全体で100重量%）  
5 を配合した組成物を射出成形して得られる、比誘電率が3.0以下、誘電正接が0.04以下の全芳香族液晶ポリエステル樹脂組成物成形体。
2. 前記全芳香族液晶ポリエステルが、p-ヒドロキシ安息香酸（I）、テレフタル酸（II）、4,4'-ジヒドロキシジフェニル（III）（これら  
10 の誘導体を含む。）を80～100モル%（但し、（I）と（II）の合計を60モル%以上とする。）、および、（I）（II）（III）のいずれかと脱縮合反応可能な他の芳香族化合物0～20モル%を重縮合してなるものであることを特徴とする請求項1記載の成形体。
- 15 3. 前記全芳香族液晶ポリエステルの融点+20℃における見かけ粘度が5000ポアズ以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の成形体。
4. 前記アスペクト比が2以下の無機球状中空体が、平均粒径5～2  
20 00μm、体積中空率50%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の成形体。
5. 前記アスペクト比4以上の無機充填材が平均径20μm以下のガラス繊維、および／または、平均粒径100μm以下のタルクであり、  
25 かつ、その重量%が5～15の範囲にあること、を特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の成形体。

6. 前記成形体が厚さ 0.5 mm 以下の部分を含み、かつ、当該部分の比誘電率が 3 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の成形体。
- 5 7. 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の成形体を送受信部品の固定あるいは保持部材として有する携帯用無線通信機器。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07828

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00, C08K7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/12862 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 09 August, 2001 (09.08.01), Claim 1; page 4, right column, line 57 to page 5, line 9 & JP 2001-172479 A Column 1, lines 2 to 17; column 11, lines 30 to 37	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 July, 2003 (09.07.03)Date of mailing of the international search report  
22 July, 2003 (22.07.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L 67/00、C08K 7/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L 67/00-67/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2001/12862 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 2001.08.09、請求項1、第4頁右欄第57行-第5頁第9行 & JP 2001-172479 A、第1欄第2-17行、第11欄第30-37行	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
09.07.03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456